

## Abrasion-resistant fluoro polymer mixtures.

Patent Number: EP0633291

Publication date: 1995-01-11

Inventor(s): SCHECKENBACH HELMUT (DE); SCHLEICHER ANDREAS DR (DE); JANSEN BERND (DE); KULPE JUERGEN DR (DE); NEUMANN WOLFGANG (DE)

Applicant(s): HOECHST AG (DE)

Requested Patent: EP0633291, B1

Application Number: EP19940110401 19940704

Priority Number (s): CN19940108243 19940713; DE19934323121 19930710; US19970824340 19970326

IPC Classification: C08L27/12; B29D23/00; F16C1/26

EC Classification: F16C33/20B, B29C47/00B2, C08L27/12, F16C1/26

Equivalents: CN1083464B, CN1098118, DE4323121, JP7166018, MX9405237

Cited Documents: EP0199991; EP0356948; JP60038465

### Abstract

Abrasion-resistant fluoropolymer mixture comprising (A) from 75 to 99% by weight of a fluorocarbon polymer (B) from 1 to 25% by weight of an oxidised polyarylene sulphide and, based on the sum (A) + (B), (C) from 0 to 15% by weight of a filler. The mixture is used for the production of lining tubes for Bowden cables which are pressure-resistant and abrasion-resistant.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 633 291 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(18) Anmeldenummer: **94110401.0**

(5) Int. Cl.<sup>6</sup> **C08L 27/12, B29D 23/00,  
F16C 1/26, // (C08L27/12,81:06)**

(22) Anmeldetag: **04.07.94**

(30) Priorität: **10.07.93 DE 4323121**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**11.01.95 Patentblatt 95/02**

(34) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE ES FR GB IT NL SE**

(21) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Brüningstrasse 50  
D-65929 Frankfurt am Main (DE)**

(7) Erfinder **Scheckenbach, Helmut  
Elisabethenstrasse 36D  
D-63225 Langen (DE)**  
Erfinder **Schleicher, Andreas, Dr.**  
**Körnerstrasse 6  
D-64683 Einhausen (DE)**  
Erfinder **Kulpe, Jürgen, Dr.**  
**Inselsbergstrasse 9  
D-65929 Frankfurt (DE)**  
Erfinder **Neumann, Wolfgang**  
**Seltenhornstrasse 17  
D-84559 Kraiburg (DE)**  
Erfinder **Jansen, Bernd**  
**Heckenweg 7  
D-84547 Emmerting (DE)**

(54) **Abriebbeständige Fluorpolymer-Mischungen.**

(57) Abriebbeständige Fluorpolymer-Mischung bestehend aus  
(A) 75 bis 99 Gew.-% eines Fluorkohlenstoffpolymers und  
(B) 1 bis 25 Gew.-% eines oxidierten Polyarylensulfids und, bezogen auf die Summe (A) + (B),  
(C) 0 bis 15 Gew.-% eines Füllstoffes.

Die Mischung dient zur Herstellung von Futterrohren für Bowdenzüge, die druckfest und abriebbeständig sind.

EP 0 633 291 A1

Die Erfindung betrifft hochwirksame, abriebbeständige Polymer-Zusammensetzungen auf Basis von Fluorkohlenstoffpolymeren mit erheblich verbesserten Langzeiteigenschaften, insbesondere für Antifrikions-schlüche, z.B. Futterrohre für Bowdenzüge. Sie werden hergestellt aus Mischungen von Fluorpolymeren, z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE) und oxidierten Polyarylensulfiden.

5 Fluorpolymere sind seit längerer Zeit bekannt. Sie zeichnen sich durch eine hohe Wärme- und ausgezeichnete Chemikalienbeständigkeit aus. Neben der hohen Zähigkeit zeigen aber sowohl die thermoplastisch verarbeitbaren als auch die thermoplastisch nicht verarbeitbaren Fluorpolymere eine ausgeprägte Kriechneigung auf. Zudem sind die tribologischen Eigenschaften von Fluorpolymeren in vielen Anwendungen nicht ausreichend.

10 In der Literatur sind Additive, beispielsweise auf Basis von Polyesterverbindungen, beschrieben, die entweder die Kriechneigung oder den Abrieb von Fluorpolymeren verbessern (JP-A 58019397). Sie bergen jedoch folgende Nachteile:

1. die Polyesterverbindungen zersetzen sich bei den Verarbeitungstemperaturen der Fluorpolymere,
2. aufgrund der schlechten Mahlbarkeit ihrer Mischung ergibt sich eine schlechte Homogenisierung und
- 15 3. der Zusatz der bisher bekannten Additive setzt die Chemikalienresistenz der Fluorpolymere stark herab.

Letzteres gilt auch für die aromatischen Polysulfone, wie sie in der Literatur beschrieben sind (DE-A 24 18 282, JP-A-60-038465). In diesen Fällen werden Polymere angeführt, die in bekannten organischen Lösemitteln wie Dimethylformamid oder Dichlormethan löslich sind.

20 Bekannt ist ferner eine härtbare Mischung aus mit Wasserstoffperoxid behandeltem Polyphenylensulfid und einem Pigment, die 13 % Polytetrafluorethylen enthält (US-A 3,948,865). Sie dient zur rißfreien Beschichtung von Aluminium, die in kurzer Zeit gehärtet werden kann. Das Polytetrafluorethylen dient in diesem Falle nur als Füllstoff.

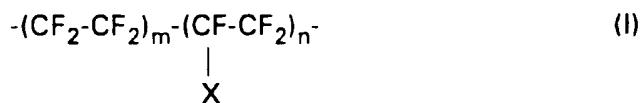
25 Bekannt sind auch röhren- bzw. schlauchförmige Produkte, die aus Mischungen von Polytetrafluorethylen und einem Polyarylensulfid und gegebenenfalls Füllstoffen bestehen und ausgezeichnete Gleit- und Reibegenschaften aufweisen sollen (US-PS 4,362,069). Es werden bevorzugt PTFE-Polymer für Pastenextrusion sowie als Polymerzusatz ein Anteil von etwa 5 bis 25 Gew.-% lineares oder verzweigtes Poly-p-phenylensulfid verwendet. Nachteilig ist bei diesen Mischungen die geringe Chemikalienbeständigkeit, das eingeschränkte Abriebverhalten und die mangelnde Temperaturbeständigkeit der eingesetzten Polyarylsulfide.

30 Es bestand daher die Aufgabe, Zusammensetzungen auf Basis von Fluorpolymeren mit besonders niedrigem Abrieb zu entwickeln, die die im Stand der Technik beschriebenen Nachteile nicht aufweisen, bzw. die bisher beschriebenen Eigenschaften übertreffen.

35 Die Erfindung betrifft deshalb extrudierte schlauchförmige Produkte, die aus einer Mischung aus (A) 75 bis 99 Gew.-% eines Fluorkohlenstoffpolymers und (B) 1 bis 25 Gew.-% eines oxidierten Polyarylensulfids und, bezogen auf die Summe (A) + (B), (C) 0 bis 15 Gew.-% eines Füllstoffes bestehen und aufgrund des besonders niedrigen Abriebs eine sehr lange Lebensdauer besitzen. Ihre Verwendung bringt somit wirtschaftliche Vorteile im Hinblick auf Einsparung von eingesetztem Material und 40 Langlebigkeit.

45 Es war überraschend, daß durch den Zusatz von oxidierten Polyarylensulfiden, das sind beispielsweise Polyarylensulfone und/oder Polyarylensulfid-copolymere, die beliebige Anteile von oxidierten Sulfidgruppen enthalten, z.B. S/SO/SO<sub>2</sub>-Arylencopolymere, zu thermoplastisch verarbeitbaren oder nicht thermoplastisch verarbeitbaren Fluorpolymeren die Kriechneigung und der Abrieb unter weitestgehendem Erhalt der Chemikalien- und Wärmebeständigkeit verbessert werden. Ferner zeichnen sich derartige Polymermischungen durch sehr gute mechanische Eigenschaften im Zug-Dehnungsversuch aus. Diese Mischungen sind besonders für Anwendungen in Form von extrudierten Schläuchen geeignet, wie sie zur Ummantelung von Bowdenzügen verwendet werden.

50 Gemäß der Erfindung können folgende Fluorthermoplaste mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) verwendet werden:



wobei X für O-R steht, mit R als perfluoriertem Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, m und n stehen jeweils für Zahlen von 0,01 bis 1, wobei die Summe von m und n 1 ergibt.

Weiterhin können die Mischungen Fluorthermoplaste mit wiederkehrenden Einheiten der Formeln (II) - (IV) enthalten:

5 -(CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (II)

-(CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>))<sub>m</sub>-(CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (III)

10 -(CF<sub>2</sub>-C(Cl)F)<sub>m</sub>-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (IV)

worin m und n die oben genannte Bedeutung besitzen, sowie wiederkehrenden Einheiten der Formeln V und VI:

15 -(CF<sub>2</sub>-C(Cl)F- (V)

-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>- (VI)

Für die Mischungen gemäß der Erfindung sind außerdem thermoplastisch nicht verarbeitbare Fluorpolymere 20 geeignet, die Struktureinheiten der folgenden Formeln aufweisen:

-CH<sub>2</sub>-CHF- (VII)

-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>- (VIII)

25 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, Polytetrafluorethylene zu verwenden, die in Pulverform vorliegen und für Pastenextrusionsverfahren geeignet sind.

Verwendbare Polymere für die Mischungen gemäß der Erfindung sind lineare und verzweigte Polyarylene (Mw: 4000 - 200 000), deren wiederkehrende Einheiten mindestens eine S- und/oder SO- und/oder SO<sub>2</sub>-

30 Gruppe als Bindeglied enthalten und eine zu den jeweils eingesetzten Fluorpolymeren adäquate Wärmebeständigkeit aufweisen, d. h. die beiden Polymere in der Mischung sind unter Verarbeitungsbedingungen stabil. Die Polyarylene besitzen die Formel (IX)

35 -[(Ar<sup>1</sup>)<sub>d</sub>-X]<sub>e</sub>-[(Ar<sup>2</sup>)<sub>i</sub>-Y]-[(Ar<sup>3</sup>)<sub>k</sub>-Z]-[(Ar<sup>4</sup>)<sub>o</sub>-W]<sub>p</sub>- (IX)

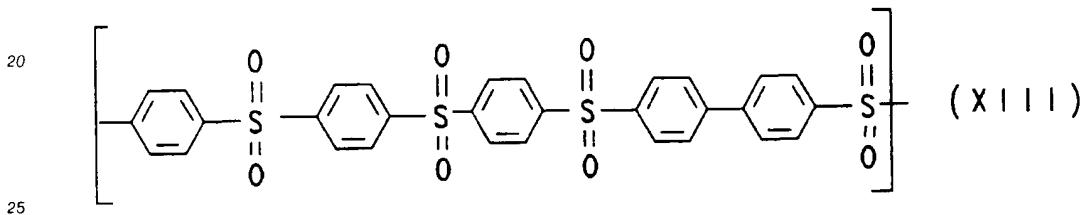
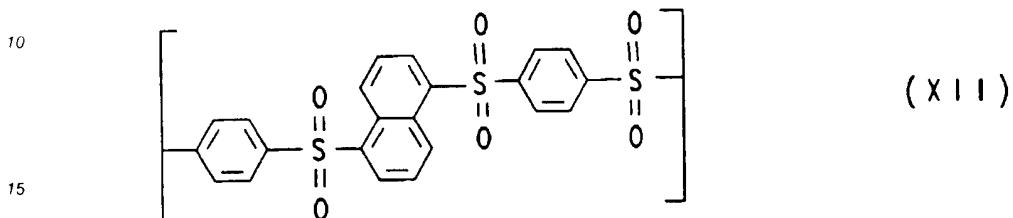
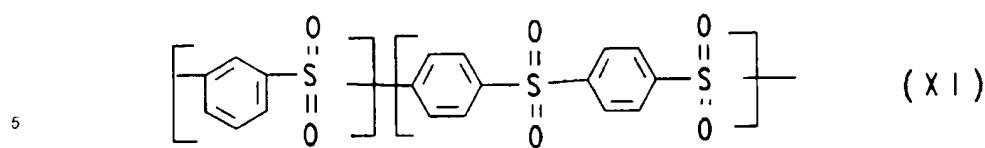
in der Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>4</sup>, W, X, Y und Z unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind. Die Indizes d, e, i, j, k, l, o und p sind unabhängig voneinander Null oder ganze Zahlen 1, 2, 3, 4, wobei ihre Summe mindestens 2 ergeben muß. Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> und Ar<sup>4</sup> stehen in der Formel (IX) für einfache oder direkt über para-, meta- oder orthoverknüpfte Arylensysteme mit 6 bis 18 C-Atomen, W, X, Y und Z stellen 40 Verknüpfungsgruppen dar, ausgewählt aus -SO<sub>2</sub>-, -S-, -SO-, -CO-, -CO<sub>2</sub>-, Alkylen- oder Alkylidengruppen, jeweils mit 1-6 C-Atomen und -NR<sup>1</sup>-Gruppen, wobei R<sup>1</sup> für Alkyl- oder Alkyldien-Gruppen mit 1-6 C-Atomen steht. Ausgenommen aus dieser Gruppe sind Polymere aus der Klasse der Polyethersulfone.

Besonders geeignete Polymere sind Polyarylene mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (X):

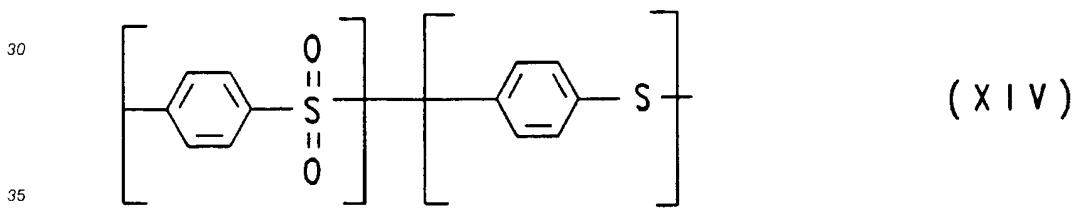
45 [-(-S-E-)<sub>a</sub>-(-SO-E)<sub>b</sub>-(-SO<sub>2</sub>-E)<sub>c</sub>-] (X)

in der E unabhängig voneinander Phenylen, Naphthylen oder Biphenylen bedeutet, b und c unabhängig voneinander Werte von 0 bis 1 darstellen und a Werte von 0 bis kleiner 1 aufweist, mit der Maßgabe, daß die Summe aus a + b + c gleich 1 ist und mindestens zwei der Indices größer Null sind und bei eventuell 50 vorhandenen Schwefelverknüpfungen (-S-) mindestens noch weitere -SO- und -SO<sub>2</sub>-Verknüpfungen vorliegen.

Speziell einsetzbare Polymere mit wiederkehrenden Einheiten der Formeln (XI) - (XIII) sind



sowie oxidierte Polyphenylsulfide mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (IV)



wobei der Sulfonanteil mindestens 65 % beträgt.

40 Die Herstellung der oxidierten Polyarylensulfide geschieht nach den in den (noch nicht veröffentlichten) deutschen Patentanmeldungen P 43 14 737.2 und P 43 14 738.0 vom 4. Mai 1993 beschriebenen Verfahren, auf die hiermit Bezug genommen wird.

Die Teilchengröße der oxidierten Polyarylensulfate gemäß der Erfindung liegt im allgemeinen bei  $3 \cdot 10^{-6}$  bis  $300 \cdot 10^{-6}$ , vorzugsweise  $5 \cdot 10^{-6}$  bis  $100 \cdot 10^{-6}$  und insbesondere bei  $5 \cdot 10^{-6}$  bis  $50 \cdot 10^{-6}$  m.

45 Der Anteil an Polyarylensulfonen oder  $S/SO/SO_2$ -Arylencopolymeren beträgt gemäß der Erfindung 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 2 bis 15 Gew.-%. Der Anteil an Fluorpolymeren in den Mischungen gemäß der Erfindung beträgt 75 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 98,5 Gew.-% und insbesondere 85 bis 98 Gew.-%, wobei sich die Anteile der beiden Polymere, relativ in Bezug auf die Gesamtpolymer-Mischung auf 100 % ergänzen. Die Mischungen gemäß der Erfindung 50 können ein oder mehrere Fluorpolymere und einen oder mehrere Polyarylensulfone und/oder  $S/SO/SO_2$ -Arylencopolymeren sowie modifizierte Fluorpolymere, modifizierte Polyarylensulfone oder modifizierte  $S/SO/SO_2$ -Arylencopolymeren enthalten.

55 Gemäß der Erfindung können die Mischungen zusätzlich bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Polymermischung, Füllstoffe enthalten. Diese bestehen aus Glas, z. B. Mikroglaskugeln, aus Metall oder aus mineralischen Produkten, die in unterschiedlicher Form vorliegen können.

Bei der Herstellung der geformten Produkte wird die Mischung gemäß der Erfindung nach zwei Verfahren zubereitet. Im ersten Verfahren (a) wird ein Fluorpolymer in Pulverform zusammen mit der Gesamtmenge des einzusetzenden oxidierten Polyarylensulfids in einem Mischer gemischt, wobei die

Teilchen keinen Scherkräften ausgesetzt werden dürfen, z.B. einem Taumelmischer. Nach ausreichender Vormischung wird ein Gleitmittel, z.B. ein Kohlenwasserstoffgemisch wie Shell-Sol 100-140 (Hersteller Shell AG, Hamburg, Bundesrepublik Deutschland) zugesetzt und die Mischung bis zur Homogenität weiterbehandelt.

5 Bei einem weiteren Verfahren (b) wird das oxidierte Polyarylensulfid einer Dispersion des Fluoropolymeren zugegeben. Durch anschließendes Ausrühen werden die beiden Polymere als Gemisch abgeschieden. Die abgeschiedene Polymermischung wird dann mit einem Gleitmittel wie bei Verfahren (a) vermischt.

10 Die erhaltenen Mischungen aus den Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) werden vorverdichtet (Verdichtungsverhältnis 1:3) und anschließend mit Hilfe eines Pastenextrusionsverfahrens zu einer zylindrischen Hohlform bzw. einem Schlauch geformt. Diese so hergestellte Vorform wird dann einer zweistufigen 15 thermischen Behandlung unterworfen. In der ersten Stufe wird das Gleitmittel bei 100 bis 350 °C entfernt und anschließend das verbleibende Formteil bei Temperaturen von 260 bis 470 °C für 10 Sekunden bis 20 Minuten gesintert. Gegebenenfalls kann sich eine thermische Nachbehandlung bei 260 bis 470 °C für 5 Minuten bis 24 Stunden anschließen.

15 Beispiele

1) Mischung A':

20 Es wurde eine Trockenmischung aus 93 Gew.-T. PTFE (@Hostaflon TF 2071, Hoechst AG, Frankfurt a. M., Bundesrepublik Deutschland) und 7 Gew.-T. Polyphenylensulfon (hergestellt wie in der DE-Patentanmeldung 43 14 738.0 beschrieben) zubereitet. Als Gleitmittel wurden auf 100 Gew.-T. PTFE 20 Gew.-T. Shell-Sol 100-140 zugesetzt.

25 2) Mischung B' (Vergleichsbeispiel):

29 93 Gew.-T. PTFE (wie in Mischung A') und 7 Gew.-T. Polyphenylensulfid. Gleitmittelzusatz wie bei Mischung A'.

Die Mischungen A' bzw. B' mit dem Gleitmittel wurden auf einem Extruder, Typ: WP 80/1000, Baujahr 1991 (Worek, Adelsdorf-Neuhaus, Bundesrepublik Deutschland) zu Schläuchen verarbeitet.

30

35

40

45

50

55

## Maschinen- und verarbeitungstechnische Daten:

5	Zylinder: Dornstange: Extr.-Düse: Extr.-Dorn: Reduktionsverhältnis (RV): Temperatur Düse: Temperatur Zylinder: Temperatur Trockenzone: Temperatur Sinterzone: Extrusionsgeschwindigkeit: Extrusionsdruck Mischung A': Extrusionsdruck Mischung B':	63,5 mm Innendurchmesser 19,0 mm Außendurchmesser 7,0 mm Innendurchmesser 4,0 mm Außendurchmesser 111 30 °C 30 °C 290 °C 450 °C 0,7 m/min 135 bar 125 bar
10	Die extrudierten Schläuche hatten folgende Endmaße:	
15	Innendurchmesser: Außendurchmesser: Schrumpf Außendurchmesser:	3,2 mm 6,5 mm 7,1 %
20		

Von den Schläuchen gemäß Mischung A' und Mischung B' wurde anschließend der Abrieb nach der "Bowdenzug-Methode" ermittelt:

Hierbei wird auf 2 Vorrichtungen jeweils ein Schlauch zu einem Viertelkreis geformt (Schlauchradius 120 mm). Von diesen 2 Vorrichtungen befindet sich eine in einem Trockenschrank (Versuche bei höheren Temperaturen, hier: 150 °C) und die andere in normaler Umgebung (Versuche bei RT). In den Schläuchen läuft in beiden Vorrichtungen ein Stahlseil, das an seinen Enden mit einer Masse von jeweils 60 kg belastet ist. Dieses Stahlseil (Durchmesser 3 mm, 19 litzig à 0,6 mm) wird mittels eines Zylinders jeweils um 40 mm (Hublänge) abwechselnd in beide Richtungen bewegt (Frequenz: 60 Hübe/min), so daß es zu einem Reibkontakt zwischen Schlauch und Stahlseil kommt. Gemessen wird der Gewichtsverlust der Schläuche nach einer bestimmten Anzahl von Hüben, und zwar bei Raumtemperatur und bei der eingestellten Heizschranktemperatur (150 °C).

35		Abrieb [%] nach 0,5 Mio. Hüben		Abrieb [%] nach 1,0 Mio Hüben	
		bei RT	bei 150 °C	bei RT	bei 150 °C
40	Beispiele 1 und 2				
	Schlauch aus Mischung A' Schlauch aus Mischung B' (Vergleich)	0,3 2,0*	1,0 2,8*	0,7 -	2,1 -

\* Nach 30.000 Hüben Durchrieb; Abrieb nach 30.000 Hüben ermittelt.

45 3) Aus den Mischungen A' und B' wurden zusätzlich Schläuche kleineren Durchmessers als vorstehend extrudiert, an denen weitere mechanische Eigenschaften bestimmt wurden. Diese Schläuche wurden auf einem Davis-Electric-Kabelfextruder (Davis-Electric Typ: 0-001-796, Wallingford, CT, USA) hergestellt.

## Maschinen- und verarbeitungstechnische Daten:

5	Zylinder: Dornstange: Extr.-Düse: Extr.-Dorn: Reduktionsverhältnis (RV): Temperatur Düse: Temperatur Zylinder: Temperatur Trockenzone: Temperatur Sinterzone: Extrusionsgeschwindigkeit: Extrusionsdruck Mischung A': Extrusionsdruck Mischung B':	50,8 mm Innendurchmesser 12,7 mm Außendurchmesser 3,35 mm Innendurchmesser 2,45 mm Außendurchmesser 463 50 °C 40 °C 150 °C 400 °C 4 m/min 530 bar 380 bar
10	Diese extrudierten Schläuche hatten folgende Endmaße:	
15	Innendurchmesser: Außendurchmesser: Schrumpf Außendurchmesser:	2,0 mm 2,9 mm 13,4 %
20		

Mit beiden Schläuchen wurden Zugversuche durchgeführt:

25	Beispiele 3 + 4	Reißfestigkeit [%]		Reißdehnung [%]	
		bei RT	bei 200 ° C	bei RT	bei 200 ° C
	Schlauch aus Mischung A'	94	28	440	210
	Schlauch aus Mischung B' (Vergleichsbeispiel)	96	27	410	190

30

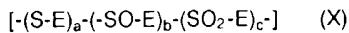
## Patentansprüche

1. Abriebbeständige Fluorpolymer-Mischung bestehend aus
  - (A) 75 bis 99 Gew.-% eines Fluorkohlenstoffpolymers und
  - (B) 1 bis 25 Gew.-% eines oxidierten Polyarylensulfids und, bezogen auf die Summe (A) + (B),
  - (C) 0 bis 15 Gew.-% eines Füllstoffs.
2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Fluorkohlenstoffpolymer Polytetrafluorethylen ist.
3. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidierte Polyarylensulfid ein Polyarylensulfon und/oder ein Polyarylsulfid-sulfoxid-sulfon-copolymer ist.
- 45 4. Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (B) in Mengen von 1,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%, eines Polyarylensulfons und/oder eines Polyarylensulfid-sulfoxid-sulfon-copolymers vorhanden ist.
5. Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (B) lineare und verzweigte Polyarylsysteme (Mw: 4.000 - 200.000) mit wiederkehrenden Einheiten der Formel
 
$$-[(Ar^1)_n-X]_e-[(Ar^2)_i-Y]_j-[(Ar^3)_k-Z]-[(Ar^4)_l-W]_p-$$
 (IX)
- 55 eingesetzt werden, die mindestens eine S und/oder SO und/oder SO<sub>2</sub>-Gruppe als Bindeglied enthalten und eine zu den jeweils eingesetzten Fluorpolymeren adäquate Wärmebeständigkeit aufweisen, wobei Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>4</sup>, W, X, Y und Z unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind, die Indizes n, m, i, j, k, l, o und p ganze Zahlen von 0 bis 4 sind, wobei ihre Summe mindestens 2 ergeben muß, Ar<sup>1</sup>,

Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> und Ar<sup>4</sup> für einfache oder direkt über para-, meta- oder orthoverknüpfte Arylensysteme mit 6 bis 18 C-Atomen stehen, und W, X, Y und Z Verknüpfungsgruppen darstellen, ausgewählt aus -SO<sub>2</sub>-, -S-, -SO-, -CO-, -CO<sub>2</sub>-, Alkyl- oder Alkylidengruppen mit 1-6 C-Atomen; mit der Maßgabe, daß Polymere aus der Klasse der Polyethersulfone ausgenommen sind.

5

6. Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (B) ein Polyarylen mit wiederkehrenden Einheiten der Formel



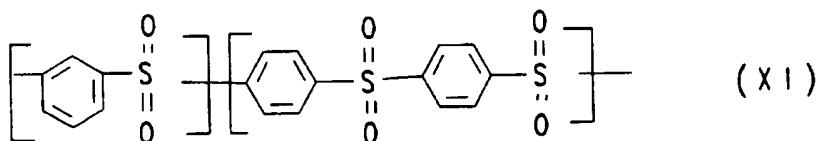
10

ist, in der E unabhängig voneinander Phenylen, Naphthylen oder Biphenylen bedeutet, b und c unabhängig voneinander Werte von größer als 0 bis 1 darstellen und a Werte von 0 bis kleiner 1 aufweist, mit der Maßgabe, daß die Summe aus a + b + c gleich 1 ist und bei eventuell vorhandenen Schwefelverknüpfungen (-S-) mindestens noch weitere -SO- und -SO<sub>2</sub>-Verknüpfungen vorliegen.

15

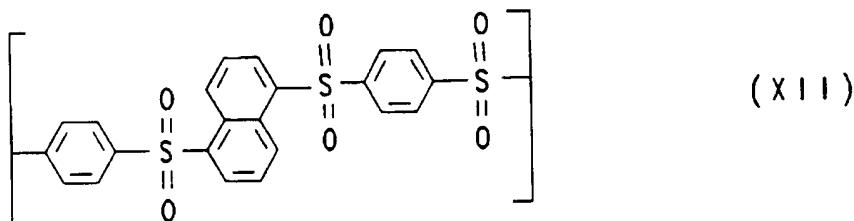
7. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (B) ein Polyphenylensulfon mit wiederkehrenden Einheiten der Formeln

20



25

30

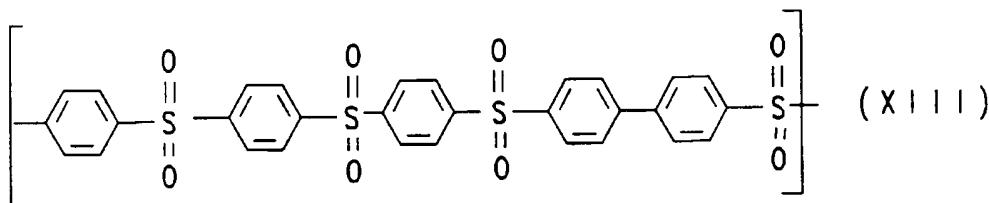


35

oder

40

45

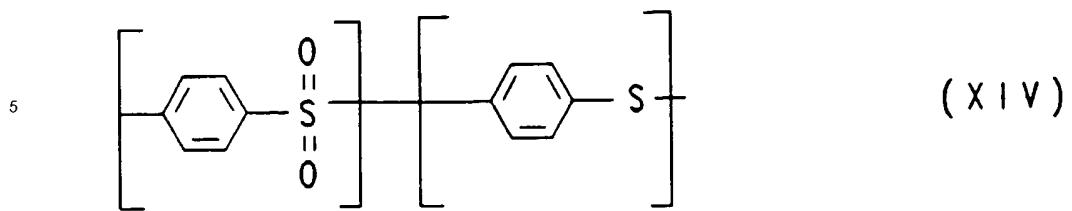


ist.

50

8. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (B) ein oxidiertes Polyphenylensulfid der Formel

55



10

ist, in dem mindestens 65 % der Schwefelatome zu Sulfongruppen oxidiert ist.

9. Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengröße der oxidierten Polyarylensulfide  $3 \cdot 10^{-6}$  bis  $300 \cdot 10^{-6}$  m beträgt.

15

10. Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Füllstoff/Füllstoffen 5 bis 13 Gew.-% beträgt.

20

11. Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, bestehend aus einer Mischung von 85 bis 98 Gew.% Polytetrafluorethylen und 2 bis 15 Gew.-% Polyphenylensulfon.

12. Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, bestehend aus einer Mischung von 85 bis 98 Gew.% Polytetrafluorethylen und 2 bis 15 Gew.-% Polyphenylensulfid-sulfoxid-sulfon-copolymeren.

25

13. Verfahren zur Herstellung eines schlauchförmigen Produktes durch Mischen von 75 bis 99 Gew.% Polytetrafluorethylen und 1 bis 25 Gew.-% eines oxidierten Polyarylensulfids, Extrudieren der Mischung zu einer Röhren- oder Schlauchform, wobei die Fluor-polymeren nicht aufschmelzen aber fließen, Erhitzen des vorgeformten Produktes auf 100 bis 350 °C, um den in der Fluorpolymer-Pastenware enthaltenden Hilfsstoff zu verdampfen, Sintern der Vorform zu einem homogenen Produkt bei 260 bis 470 °C für 10 Sekunden bis 20 Minuten, dem sich gegebenenfalls eine Nachbehandlung bei einer Temperatur von 260 bis 470 °C für 5 Minuten bis zu 24 Stunden anschließt.

35

14. Extrudierter Schlauch, hergestellt aus der Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.

15. Verwendung des extrudierten Schlauches nach Anspruch 14 zur Herstellung eines druckfesten Bowdenzuges.

40

16. Bowdenzug aus einem extrudierten Schlauch und einem Kabel innerhalb des extrudierten Schlauches, wobei das Kabel innerhalb des Schlauches bewegbar und mit einem Gleitmittel versehen ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Ummantelung des Metallkabels ein extrudierter Schlauch aus einer abriebbeständigen Fluorpolymer-Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 ist.

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 11 0401

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)		
A	EP-A-0 199 991 (SHANGHAI INST. OF ORGANIC CHEMISTRY) * Seite 5, Absatz 3 - Seite 6, Absatz 1 * * Beispiele 4,7 * * Ansprüche 1,5,7,9,13 * ---	1,4,7,13	C08L27/12 B29D23/00 F16C1/26 //(C08L27/12, 81:06)		
A	EP-A-0 356 948 (BASF) * Seite 3, Zeile 29 - Zeile 36 * * Seite 13, Zeile 53 - Zeile 58; Tabellen * * Ansprüche 1,6,10 * ---	1,5			
A,D	DATABASE WPI Week 8515, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-089682 & JP-A-60 038 465 (SUMITOMO CHEMICAL KK) 28. Februar 1985 * Zusammenfassung * -----	1-3			
<table border="1"> <tr> <td>RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)</td> </tr> <tr> <td>C08L</td> </tr> </table>				RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)	C08L
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)					
C08L					
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>					
Rechercheort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	20. Oktober 1994	Engel, S			
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus anderem Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>					